

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-6788

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 1 N 1/10
1/00
27/62G 0 1 N 1/10
1/00
27/62P
C
B

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-175146

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月17日

(71) 出願人 392016317

横河アナリティカルシステムズ株式会社
東京都武蔵野市中町1丁目15番5号 三鷹
高木ビル

(72) 発明者 森岡 章浩

東京都武蔵野市中町一丁目15番5号三鷹高
木ビル横河アナリティカルシステムズ株式
会社内

(72) 発明者 山中 一夫

東京都武蔵野市中町一丁目15番5号三鷹高
木ビル横河アナリティカルシステムズ株式
会社内

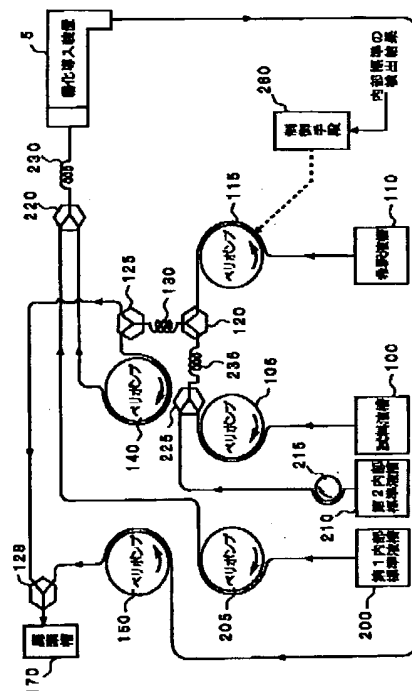
(74) 代理人 弁理士 島田 義勝 (外1名)

(54) 【発明の名称】 溶液の自動調製方法及び自動調製装置

(57) 【要約】

【課題】 低濃度から高濃度への試料液の自動作製が可能な溶液の自動調製方法及び希釈倍率を正確に知ることができ、それによって所望の希釈倍率の溶液を精度良く得ることができ、さらには正確に希釈倍率を設定することが可能なペリポンプを用いた希釈装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 ICP-MSの霧化導入装置5に供給される試料液中に第1及び第2の内部標準を含有させ、それら第1及び第2の内部標準の濃度をICP-MSにより検出する。第2の内部標準の検出結果に基づいて、試料液の希釈倍率を演算して求め、その演算結果に基づいて、制御手段260により、希釈液を送り出す第2ペリポンプ115の回転駆動を制御する。それによって、試料液の希釈倍率を精度良く制御する。そして、低濃度から順次高濃度の試料液を作製する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 試料液と該試料液の希釈用に使用される希釈液とを任意の割合で自動的に混合可能な装置を用いて、少なくとも2つの異なる濃度の溶液を連続して自動的に調製するにあたり、前回調製した溶液の濃度よりも高い濃度の溶液を調製するようにしたことを特徴とする溶液の自動調製方法。

【請求項2】 試料液を貯留する試料液貯留手段と、該試料液の希釈用に使用され、かつ所定濃度の内部標準を含有してなる希釈液を貯留する希釈液貯留手段と、試料液と希釈液とを混合する混合手段と、前記試料液貯留手段から前記混合手段へ試料液を供給する試料液供給手段と、前記希釈液貯留手段から前記混合手段へ希釈液を供給する希釈液供給手段と、前記混合手段により混合されてなる溶液中の内部標準の濃度に基づいて、前記試料液の希釈倍率に基づく測定値を補正する手段とを具備することを特徴とする溶液の自動調製装置。

【請求項3】 試料液を貯留する試料液貯留手段と、該試料液の希釈用に使用され、かつ所定濃度の内部標準を含有してなる希釈液を貯留する希釈液貯留手段と、試料液と希釈液とを混合する混合手段と、前記試料液貯留手段から前記混合手段へ試料液を供給する試料液供給手段と、前記希釈液貯留手段から前記混合手段へ希釈液を供給する希釈液供給手段と、前記混合手段により混合されてなる溶液中の内部標準の濃度に基づいて、前記試料液供給手段及び前記希釈液供給手段の少なくとも一方の動作を制御する制御手段とを具備することを特徴とする溶液の自動調製装置。

【請求項4】 試料液を貯留する試料液貯留手段と、該試料液の希釈用に使用される希釈液を貯留する希釈液貯留手段と、試料液と希釈液とを混合可能な第1の混合手段と、前記試料液貯留手段から前記第1の混合手段へ試料液を供給する試料液供給手段と、前記希釈液貯留手段から前記第1の混合手段へ希釈液を供給可能な希釈液供給手段と、第1の内部標準液を貯留する第1内部標準液貯留手段と、前記第1の混合手段を通過した溶液と第1の内部標準液とを混合する第2の混合手段と、前記第1内部標準液貯留手段から前記第2の混合手段へ第1内部標準液を供給可能な第1内部標準液供給手段と、第2の内部標準液を貯留する第2内部標準液貯留手段と、前記試料液貯留手段から前記第1の混合手段へ供給される試料液に、第2の内部標準液を供給する第2内部標準液供給手段と、前記第2の混合手段により混合されてなる溶液中の第1内部標準及び第2内部標準の濃度に基づいて、前記試料液の希釈倍率に基づく測定値を補正する手段とを具備することを特徴とする溶液の自動調製装置。

【請求項5】 試料液を貯留する試料液貯留手段と、該試料液の希釈用に使用される希釈液を貯留する希釈液貯留手段と、試料液と希釈液とを混合可能な第1の混合手段と、前記試料液貯留手段から前記第1の混合手段へ試

料液を供給する試料液供給手段と、前記希釈液貯留手段から前記第1の混合手段へ希釈液を供給可能な希釈液供給手段と、第1の内部標準液を貯留する第1内部標準液貯留手段と、前記第1の混合手段を通過した溶液と第1の内部標準液とを混合する第2の混合手段と、前記第1内部標準液貯留手段から前記第2の混合手段へ第1内部標準液を供給可能な第1内部標準液供給手段と、第2の内部標準液を貯留する第2内部標準液貯留手段と、前記試料液貯留手段から前記第1の混合手段へ供給される試料液に、第2の内部標準液を供給する第2内部標準液供給手段と、前記第2の混合手段により混合されてなる溶液中の第1内部標準及び第2内部標準の濃度に基づいて、前記希釈液供給手段の動作を制御する制御手段とを具備することを特徴とする溶液の自動調製装置。

【請求項6】 上記各供給手段は、ペリポンプであることを特徴とする請求項2乃至請求項5の何れかに記載の溶液の自動調製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶液の自動調製方法及び自動調製装置に関し、特に原液を希釈して所定の希釈倍率の試料液を調製する方法及びそれに使用される装置に関し、例えば高周波誘導結合プラズマ・質量分析装置（以下、ICP-MSと称する）または高周波誘導結合プラズマ・発光分光分析装置（ICP-AES）用の試料液の自動作製に適用して有用な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】図4は、前記ICP-MSの全体的な構成図の一例で、図中、1aは被測定溶液を貯留している試料槽、1bは例えば純水のような溶媒を貯留している槽、2a、2bはそれぞれ被測定溶液と溶媒を送出するポンプ、3はポンプ2a、2bの送出量を制御するコントローラ、4はコントローラに指令信号を送るコンピュータ、5はポンプ2a、2bから供給される被測定試料をガス化する、ネブライザ500及びスプレーチャンバ510からなる試料液の霧化導入装置、6はプラズマトーチ、7aはアルゴンガス供給源、7bはアルゴンガスの圧力を調節する圧力調節器、8は高周波誘導プラズマ、9は高周波誘導コイル、10は前記高周波誘導コイル9に高周波エネルギーを供給する高周波電源、11はノズル、12はスキマー、13、15、18はチャンバー、14、16、19は真空ポンプ、17は例えば四重極マスフィルタのような極子、20は二次電子倍增管、21は例えばマイクロコンピュータのような信号処理部である。

【0003】かかる構成のICP-MSでは、試料液の霧化導入装置5によりガス化された被測定試料がプラズマトーチ6に供給されて励起され、高周波誘導プラズマ8の作用でイオン化される。イオン化された被測定試料は、ノズル11とスキマー12を介して質量分析計に導

かれ、ここで定性及び定量分析が行われる。

【0004】このような分析装置に供給される被測定試料液を調製する装置、すなわち被測定試料となる溶液の原液を純水等により希釈して所望の希釈倍率の溶液を得る希釈装置として従来、ギルソン社のダイリューター Model 401がある。このダイリューター Model 401及びその他の公知の希釈装置は、いずれも、被測定試料液を調製する際に、原液から出発してまず高濃度の試料液を作製し、さらに希釈して徐々に低濃度の試料液を作製するようになっている。つまり、一般に試料液の分析を行う場合には、まず例えば1000ppmの濃度（高濃度）の試料液を調製して分析を行った後、さらに希釈して例えば50ppmの濃度（中濃度）の試料液を調製して分析を行い、その後さらに希釈して例えば1ppmの濃度（低濃度）の試料液を調製して分析を行う、という手順で分析をしている。これは、高濃度の原液を徐々に希釈して所望の濃度の試料液を得るのに比べて、高濃度の原液からさらに高濃度の試料液を得るのは極めて困難であるからである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の希釈装置では、高濃度の被測定試料液から徐々に低濃度の被測定試料液を作製するようになっているため、この希釈装置を、例えばICP-MS等の分析装置における試料液の自動調製・供給に適用した場合に、分析初期に多くの高濃度試料液を測定することになるため、ICP-MSのノズルやスキマーが詰まってしまうたり、ICP-MSの電子倍增管の劣化が激しく寿命が短くなってしまう、という問題があった。また、試料液の原液に純水等を加えて所望の濃度の溶液を作製して自動的に分析装置に供給する、所謂オンライン装置の場合には、希釈倍率を正確に知ることは不可能であり、従って所望の希釈倍率の溶液が正確に作製されているか否か不明である、という問題もあった。さらに、溶液を送り出す供給手段としてペリポンプを用いた希釈装置の場合、溶液の流路であるチューブの劣化等により希釈倍率が変わってしまうため、予め正確な希釈倍率を設定しておくことは極めて困難である、という問題もあった。

【0006】本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、低濃度から高濃度への試料液の自動作製が可能な溶液の自動調製方法を提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、希釈倍率を正確に知ることができ、それによって所望の希釈倍率の溶液を精度良く得ることができ、さらには正確に希釈倍率を設定することが可能なペリポンプを用いた希釈装置を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載した発明は、試料液と該試料液の希釈用に使用される希釈液とを任意の割合で自動的に混合可能な装置を用いて、少なく

とも2つの異なる濃度の溶液を連続して自動的に調製するにあたり、前回調製した溶液の濃度よりも高い濃度の溶液を調製するようにしたことを特徴とするものである。

【0008】この発明によれば、低濃度の溶液から出発して徐々に濃度の高い溶液が作製されるので、この溶液の自動調製方法を適用してICP-MSにおける分析を行うことによりICP-MSのノズル及びスキマーの詰まりが防止されるとともに、ICP-MSの電子倍增管の劣化による短命化が防止される。

【0009】請求項2に記載した発明は、試料液を貯留する試料液貯留手段と、該試料液の希釈用に使用され、かつ所定濃度の内部標準を含有してなる希釈液を貯留する希釈液貯留手段と、試料液と希釈液とを混合する混合手段と、前記試料液貯留手段から前記混合手段へ試料液を供給する試料液供給手段と、前記希釈液貯留手段から前記混合手段へ希釈液を供給する希釈液供給手段と、前記混合手段により混合されてなる溶液中の内部標準の濃度に基づいて、前記試料液の希釈倍率に基づく測定値を補正する手段とを具備することを特徴とするものである。

【0010】この発明によれば、作製された溶液中の内部標準の濃度を測定し、試料液の希釈倍率に基づく測定値を補正することにより、作製された溶液の希釈倍率を正確に知ることができる。

【0011】請求項3に記載した発明は、試料液を貯留する試料液貯留手段と、該試料液の希釈用に使用され、かつ所定濃度の内部標準を含有してなる希釈液を貯留する希釈液貯留手段と、試料液と希釈液とを混合する混合手段と、前記試料液貯留手段から前記混合手段へ試料液を供給する試料液供給手段と、前記希釈液貯留手段から前記混合手段へ希釈液を供給する希釈液供給手段と、前記混合手段により混合されてなる溶液中の内部標準の濃度に基づいて、前記試料液供給手段及び前記希釈液供給手段の少なくとも一方の動作を制御する制御手段とを具備することを特徴とするものである。

【0012】この発明によれば、測定された内部標準に基づいて、試料液供給手段及び希釈液供給手段の一方または両方の動作が制御されるため、常に所望の希釈倍率の溶液が作製される。

【0013】請求項4に記載した発明は、試料液を貯留する試料液貯留手段と、該試料液の希釈用に使用される希釈液を貯留する希釈液貯留手段と、試料液と希釈液とを混合可能な第1の混合手段と、前記試料液貯留手段から前記第1の混合手段へ試料液を供給する試料液供給手段と、前記希釈液貯留手段から前記第1の混合手段へ希釈液を供給可能な希釈液供給手段と、第1の内部標準液を貯留する第1内部標準液貯留手段と、前記第1の混合手段を通過した溶液と第1の内部標準液とを混合する第2の混合手段と、前記第1内部標準液貯留手段から前記

第2の混合手段へ第1内部標準液を供給可能な第1内部標準液供給手段と、第2の内部標準液を貯留する第2内部標準液貯留手段と、前記試料液貯留手段から前記第1の混合手段へ供給される試料液に、第2の内部標準液を供給する第2内部標準液供給手段と、前記第2の混合手段により混合されてなる溶液中の第1内部標準及び第2内部標準の濃度に基づいて、前記試料液の希釈倍率に基づく測定値を補正する手段とを具備することを特徴とするものである。

【0014】この発明によれば作製された溶液中の第1及び第2内部標準の濃度を測定し、試料液の希釈倍率に基づく測定値を補正することにより、作製された溶液の希釈倍率を正確に知ることができる。

【0015】請求項5に記載した発明は、試料液を貯留する試料液貯留手段と、該試料液の希釈用に使用される希釈液を貯留する希釈液貯留手段と、試料液と希釈液とを混合可能な第1の混合手段と、前記試料液貯留手段から前記第1の混合手段へ試料液を供給する試料液供給手段と、前記希釈液貯留手段から前記第1の混合手段へ希釈液を供給可能な希釈液供給手段と、第1の内部標準液を貯留する第1内部標準液貯留手段と、前記第1の混合手段を通過した溶液と第1の内部標準液とを混合する第2の混合手段と、前記第1内部標準液貯留手段から前記第2の混合手段へ第1内部標準液を供給可能な第1内部標準液供給手段と、第2の内部標準液を貯留する第2内部標準液貯留手段と、前記試料液貯留手段から前記第1の混合手段へ供給される試料液に、第2の内部標準液を供給する第2内部標準液供給手段と、前記第2の混合手段により混合されてなる溶液中の第1内部標準及び第2内部標準の濃度に基づいて、前記希釈液供給手段の動作を制御する制御手段とを具備することを特徴とするものである。

【0016】この発明によれば、測定された内部標準に基づいて、希釈液供給手段の動作が制御されるため、常に所望の希釈倍率の溶液が作製される。

【0017】請求項6に記載した発明は、請求項2、3、4または5記載の発明において、上記各供給手段は、ペリポンプであることを特徴とするものである。

【0018】この発明によれば、溶液を送り出す供給手段としてペリポンプを用いた希釈装置において、作製された溶液の希釈倍率を正確に知ることができ、また測定された内部標準に基づいて希釈液供給手段の動作が制御される。このため予め正確に希釈倍率を設定することが可能となる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について図1～図3を参照しつつ詳細に説明する。図1には、本発明に係る溶液の自動調製装置を、所望の希釈倍率の試料液を自動的に調製してICP-MSに供給するオンライン希釈装置に適用した一実施形態の概略が示されて

いる。

【0020】この溶液自動調製装置は、試料液（原液）を貯留する試料液貯留手段である試料液槽100と、試料液槽100から試料液を送り出す試料液供給手段である第1ペリポンプ105と、純水等からなる希釈液を貯留する希釈液貯留手段である希釈液槽110と、希釈液槽110から希釈液を送り出す希釈液供給手段である第2ペリポンプ115と、それら第1及び第2のペリポンプ105、115によりそれぞれ送り出された試料液及び希釈液を同一の流路に合流させる第1コネクタ120と、そのコネクタ120により合流された試料液及び希釈液を均一な混合溶液にする混合手段であるミキシンググループ130と、ミキシンググループ130により均一に混合された溶液を、ICP-MSのネブライザ及びスプレーチャンバーからなる試料液の霧化導入装置5と廃棄槽（廃棄用の貯留槽）170とに分岐させて流す第2コネクタ125と、そのコネクタ125から霧化導入装置5へ試料液を流す第3ペリポンプ140と、霧化導入装置5から排出された試料液を廃棄槽170へ送る第4ペリポンプ150と、そのペリポンプ150を介して霧化導入装置5から送られてきた試料液と第2コネクタ125から廃棄槽側へ流れた試料液とを合流させて廃棄槽170へ流す第3コネクタ128とを備えている。

【0021】また、この溶液自動調製装置には、第1及び第2のペリポンプ105、115のうちの少なくとも一方の回転動作の駆動及び停止並びに回転速度を制御するコントローラと、そのコントローラを制御するコンピュータとからなる制御手段160が設けられている。

【0022】試料液槽100と第1コネクタ120との間の流路、希釈液槽110と第1コネクタ120との間の流路、第2コネクタ125と霧化導入装置5との間の流路、霧化導入装置5と第3コネクタ128との間の流路、第2コネクタ125と第3コネクタ128との間の流路、並びに第3コネクタ128と廃棄槽170との間の流路は、それぞれ例えばペリポンプ用のチューブ等により構成されている。なお、図1には、試料液及び希釈液の流れ、並びに各ポンプの回転方向が矢印で示されている。

【0023】前記希釈液槽110内の希釈液には、予め所定濃度の内部標準が含有されている。そして、希釈された試料液中の内部標準の濃度がICP-MSにより検出され、その検出結果に基づいて制御手段160により、第1及び第2のペリポンプ105、115の一方または両方の回転駆動が制御されるようになっている。なお、内部標準の濃度は、ICP-MSの電子倍增管の出力や、ICP-MSに接続された記録計や表示装置の記録値や表示値により確認される。

【0024】図1に示す構成の溶液自動調製装置の作用は以下の通りである。ペリポンプ105の回転駆動によ

7

り試料液槽100から送り出された試料液(原液)は、ペリポンプ115の回転駆動により希釈液槽110から送り出された希釈液(所定濃度の内部標準を含む)と、コネクター120を介して合流し、ミキシンググループ130を介して均一に混合されて所定の希釈倍率の被測定試料液となる。その試料液は、コネクター125を介して2つの流路に分岐される。霧化導入装置側に分岐された試料液は、ペリポンプ140により霧化導入装置5に送られ、ICP-MSによる分析に供される。

【0025】その際、試料液中の内部標準の濃度も検出される。そして、検出された内部標準の濃度に基づいて、霧化導入装置5に送られて分析に供された試料液が所定の希釈倍率になっていたか否かの演算が制御手段160のコンピュータにおいて行われ、その演算結果に基づいて、所定の希釈倍率になるように第1及び第2のペリポンプ105、115の一方または両方の回転駆動が制御される。

【0026】一方、コネクター125において廃棄槽側に分岐された試料液は、コネクター128において、ペリポンプ150により霧化導入装置5から送られてきた分析済みの試料液と合流し、廃棄槽170へ送られる。

【0027】上記実施形態によれば、希釈液に所定濃度の内部標準を含有し、その希釈液により希釈されてなる試料液中の内部標準の濃度を検出するようにしたため、分析に供された試料液の希釈倍率を正確に知ることができる。また上記実施形態によれば、分析に供された試料液の希釈倍率を正確に知り、その得られた希釈倍率の値に基づいて、制御手段160により、試料液を送り出すペリポンプ105及び希釈液を送り出すペリポンプ115の一方または両方の動作が制御されるため、常に所望の希釈倍率の試料液が得られる。

【0028】図2には、本発明に係る溶液の自動調製装置を、所望の希釈倍率の試料液を自動的に調製してICP-MSに供給するオンライン希釈装置に適用してなる他の実施形態の概略が示されている。

【0029】この溶液自動調製装置は、試料液(原液)を貯留する試料液槽(試料液貯留手段)100と、試料液槽100から試料液を送り出す第1ペリポンプ(試料液供給手段)105と、純水等からなる希釈液を貯留する希釈液槽(希釈液貯留手段)110と、希釈液槽110から希釈液を送り出す第2ペリポンプ(希釈液供給手段)115と、それら第1及び第2のペリポンプ105、115によりそれぞれ送り出された試料液及び希釈液を同一の流路に合流させる第1コネクター120と、そのコネクター120により合流された試料液及び希釈液を均一な混合溶液にする第1ミキシンググループ(第1の混合手段)130と、ミキシンググループ130により均一に混合された溶液を、ICP-MSのネブライザ及びスプレーチャンバーからなる試料液の霧化導入装置5と廃棄槽170とに分岐させて流す第2コネクター12

8

5と、そのコネクター125から霧化導入装置5へ試料液を流す第3ペリポンプ140と、霧化導入装置5から排出された試料液を廃棄槽170へ送る第4ペリポンプ150と、そのペリポンプ150を介して霧化導入装置5から送られてきた試料液と第2コネクター125から廃棄槽側へ流れた試料液とを合流させて廃棄槽170へ流す第3コネクター128とを備えている。

【0030】また、この溶液自動調製装置には、第1の内部標準液を貯留する第1内部標準液貯留手段である第1内部標準液槽200、第1内部標準液槽200から第1の内部標準液を送り出す第1内部標準液供給手段である第5ペリポンプ205、第5ペリポンプ205により送り出された第1の内部標準液を、第1ミキシンググループ130を通過して霧化導入装置5に供給される試料液に合流させる第4コネクター220、そのコネクター220により合流された試料液及び第1の内部標準液を均一な混合溶液にする第2ミキシンググループ(第2の混合手段)230、第2の内部標準液を貯留する第2内部標準液貯留手段である第2内部標準液槽210、第2内部標準液槽210から第2の内部標準液を送り出す第2内部標準液供給手段である第6ペリポンプ215、第6ペリポンプ215により送り出された第2の内部標準液を、試料液槽100から送り出された試料液に混合させる第5コネクター225、及びそのコネクター225により合流された試料液及び第2の内部標準液を均一な混合溶液にする第3ミキシンググループ235が設けられている。

【0031】さらに、この溶液自動調製装置には、第2のペリポンプ115の回転動作の駆動及び停止並びに回転速度を制御するコントローラと、そのコントローラを制御するコンピュータとからなる制御手段260が設けられている。

【0032】第1ペリポンプ105、第3ペリポンプ140、第4ペリポンプ150、第5ペリポンプ205、及び第6ペリポンプ215は、試料液を調製している間は、常時一定の回転速度で回転している。また、第2ペリポンプ115は、上述したように制御手段260により駆動制御され、その回転速度は可変となっている。

【0033】試料液槽100及び第2内部標準液槽210と第5コネクター225との間の各流路、第3ミキシンググループ235と第1コネクター120との間の流路、希釈液槽110と第1コネクター120との間の流路、第2コネクター125及び第1内部標準液槽200と第4コネクター220との間の各流路、霧化導入装置5と第3コネクター128との間の流路、第2コネクター125と第3コネクター128との間の流路、並びに第3コネクター128と廃棄槽170との間の流路は、それぞれ例えばペリポンプ用のチューブ等により構成されている。なお、図2には、試料液、希釈液及び各内部標準液の流れ、並びに各ポンプの回転方向が矢印で示さ

れている。

【0034】この溶液自動調製装置では、霧化導入装置5に供給される試料液中の第1及び第2の内部標準の濃度がICP-MSにより検出され、第2の内部標準の検出結果に基づいて制御手段260により、第2ペリポン

プ115の回転駆動が制御されるようになっている。具体的には、制御手段260により第2ペリポンプ115を回転及び停止させ、回転時（すなわち、第2の内部標準を試料液に添加している時）の第2の内部標準の検出強度と、回転停止時（すなわち、第2の内部標準を試料液に添加していない時）の第2の内部標準の検出強度とを比較することにより、試料液の希釈倍率を得る。また第2の内部標準の検出強度については、第1の内部標準の検出強度により補正する。なお、各内部標準の強度すなわち濃度は、ICP-MSの電子倍增管の出力や、ICP-MSに接続された記録計や表示装置の記録値や表示値により確認される。

【0035】図2に示す構成の溶液自動調製装置の作用は以下の通りである。ペリポンプ105の回転駆動により試料液槽100から送り出された試料液（原液）は、

ペリポンプ215の回転駆動により第2内部標準液槽210から送り出された第2の内部標準液と、コネクター225を介して合流してミキシンググループ235により均一に混合され、さらにペリポンプ115の回転駆動により希釈液槽110から送り出された希釈液と、コネクター120を介して合流し、ミキシンググループ130を介して均一に混合される。その混合された試料液は、コネクター125を介して2つの流路に分岐される。霧化導入装置側に分岐された試料液は、ペリポンプ140及びコネクター220を介して、ペリポンプ205の回転

駆動により第1内部標準液槽200から送り出された第1の内部標準液と合流し、ミキシンググループ230を介して均一に混合される。その混合された試料液は、霧化導入装置5に送られ、ICP-MSによる分析に供される。

【0036】その際、試料液中の内部標準の濃度も検出される。そして、上述したように、検出された内部標準の濃度に基づいて、霧化導入装置5に送られて分析に供された試料液が所定の希釈倍率になっていたか否かの演算が制御手段260のコンピュータにおいて行われ、その演算結果に基づいて、所定の希釈倍率になるように第2ペリポンプ115の回転駆動が制御される。

【0037】一方、コネクター125において廃棄槽側に分岐された試料液は、コネクター128において、ペリポンプ150により霧化導入装置5から送られてきた分析済みの試料液と合流し、廃棄槽170へ送られる。

【0038】上記第2の実施形態によれば、試料液に所定濃度の内部標準を混合させ、希釈液により希釈される試料液中の内部標準の濃度を検出するようにしたため、分析に供された試料液の希釈倍率を正確に知ること

ができる。また、上記第2の実施形態によれば、分析に供された試料液の希釈倍率を正確に知り、その得られた希釈倍率の値に基づいて、制御手段260により、希釈液を送り出すペリポンプ115の動作が制御されるため、常に所望の希釈倍率の試料液が得られる。

【0039】図3には、図1または図2に示す溶液自動調製装置における試料液の調製方法の流れの一例が示されている。本発明に係る試料液の調製方法では、まず、低濃度（例えば1ppm）の試料液が自動調製され、ICP-MS等の分析装置に供給される（ステップS1）。そして、分析装置の検出限界（分析下限）を超えたか否か判断される（ステップS2）。ステップS2で、“Yes”すなわち試料液中の所望の元素の濃度を正常に測定することができるようになった場合には、ステップS6へ進み、その濃度の試料液を調製し続けて、連続して分析装置に供給する。

【0040】一方ステップS2で、“No”すなわち試料液中の所望の元素の濃度が分析下限以下であり、その濃度を正常に測定することができない場合には、中濃度（例えば50ppm）の試料液が自動調製され、ICP-MS等の分析装置に供給される（ステップS3）。そして、分析装置の検出限界（分析下限）を超えたか否か判断される（ステップS4）。ステップS4で、“Yes”すなわち試料液中の所望の元素の濃度を正常に測定することができるようになった場合には、ステップS6へ進み、その濃度の試料液を調製し続けて、連続して分析装置に供給する。

【0041】一方、ステップS4で、“No”すなわち試料液中の所望の元素の濃度が分析下限以下であり、その濃度を正常に測定することができない場合には、分析下限を超える高濃度（例えば1000ppm）の試料液が自動調製され、ICP-MS等の分析装置に連続して供給される（ステップS5、S6）。

【0042】分析装置に供給される試料液の濃度を、順次高める方法として、図1または図2に示す装置において、制御手段160、260によるペリポンプの駆動制御により試料液の原液と希釈液との供給割合を自動的に変更して混合させればよい。あるいは、試料液の原液と希釈液との混合溶液をヒーター等を用いて加熱することにより、混合溶液中の水分を蒸発させるようにしてもよい。

【0043】上述したように、この試料液の調製方法によれば、低濃度試料から出発して徐々に濃度の高い試料が作製されるので、例えばICP-MSにおける分析を行う際に、ICP-MSのノズル及びスキマーの詰まりが防止されるとともに、ICP-MSの電子倍增管の劣化による短命化が防止される。

【0044】なお、溶液自動調製装置は、図1及び図2に示す構成のものに限らず、分析装置に供給される試料液中に内部標準を混合させておき、その内部標準の濃度

を検出することにより試料液の希釈倍率を正確に知り、それをフィードバックして精度良く希釈倍率を制御することができれば、種々変更可能であるのはいうまでもない。例えば、試料液や希釈液や各内部標準を輸送する各供給手段は、ペリポンプに限らず、他の形式のポンプ等であってもよい。また、図3では、3段階の濃度で試料液を作製するとしたが、試料液の濃度を2段階としてもよいし、4段階以上としてもよい。さらに、本発明は、ICP-MS用の試料液を自動調製する場合に限らず、他の分析装置や、分析以外の用途に使用される所望濃度の溶液又は所望の希釈倍率の溶液を自動調製する場合に適用することができる。

【0045】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、試料液と該試料液の希釈用に使用される希釈液とを任意の割合で自動的に混合可能な装置を用いて、少なくとも2つの異なる濃度の溶液を連続して自動的に調製するにあたり、前回調製した溶液の濃度よりも高い濃度の溶液を調製するようにしたため、低濃度の溶液から出発して徐々に濃度の高い溶液が作製されるので、この溶液の自動調製方法を適用してICP-MSにおける分析を行うことにより、ICP-MSのノズル及びスキマーの詰まりが防止されるとともに、ICP-MSの電子倍増管の劣化による短命化が防止される。

【0046】請求項2記載の発明によれば、試料液を貯留する試料液貯留手段と、該試料液の希釈用に使用され、かつ所定濃度の内部標準を含有してなる希釈液を貯留する希釈液貯留手段と、試料液と希釈液とを混合する混合手段と、前記試料液貯留手段から前記混合手段へ試料液を供給する試料液供給手段と、前記希釈液貯留手段から前記混合手段へ希釈液を供給する希釈液供給手段と、前記混合手段により混合されてなる溶液中の内部標準の濃度に基づいて、前記試料液の希釈倍率に基づく測定値を補正する手段とを具備するため、作製された溶液中の内部標準の濃度を測定し、試料液の希釈倍率に基づく測定値を補正することにより、作製された溶液の希釈倍率を正確に知ることができる。

【0047】請求項3記載の発明によれば、試料液を貯留する試料液貯留手段と、該試料液の希釈用に使用され、かつ所定濃度の内部標準を含有してなる希釈液を貯留する希釈液貯留手段と、試料液と希釈液とを混合する混合手段と、前記試料液貯留手段から前記混合手段へ試料液を供給する試料液供給手段と、前記希釈液貯留手段から前記混合手段へ希釈液を供給する希釈液供給手段と、前記混合手段により混合されてなる溶液中の内部標準の濃度に基づいて、前記試料液供給手段及び前記希釈液供給手段の少なくとも一方の動作を制御する制御手段とを具備するため、測定された内部標準に基づいて、試料液供給手段及び希釈液供給手段の一方または両方の動作が制御されるため、常に所望の希釈倍率の溶液が作製

される。

【0048】請求項4記載の発明によれば、試料液を貯留する試料液貯留手段と、該試料液の希釈用に使用される希釈液を貯留する希釈液貯留手段と、試料液と希釈液とを混合可能な第1の混合手段と、前記試料液貯留手段から前記第1の混合手段へ試料液を供給する試料液供給手段と、前記希釈液貯留手段から前記第1の混合手段へ希釈液を供給可能な希釈液供給手段と、第1の内部標準液を貯留する第1内部標準液貯留手段と、前記第1の混合手段を通過した溶液と第1の内部標準液とを混合する第2の混合手段と、前記第1内部標準液貯留手段から前記第2の混合手段へ第1内部標準液を供給可能な第1内部標準液供給手段と、第2の内部標準液を貯留する第2内部標準液貯留手段と、前記試料液貯留手段から前記第1の混合手段へ供給される試料液に、第2の内部標準液を供給する第2内部標準液供給手段と、前記第2の混合手段により混合されてなる溶液中の第1内部標準及び第2内部標準の濃度に基づいて、前記試料液の希釈倍率に基づく測定値を補正する手段とを具備するため作製された溶液中の第1及び第2内部標準の濃度を測定し、試料液の希釈倍率に基づく測定値を補正することにより、作製された溶液の希釈倍率を正確に知ることができる。

【0049】請求項5記載の発明によれば、試料液を貯留する試料液貯留手段と、該試料液の希釈用に使用される希釈液を貯留する希釈液貯留手段と、試料液と希釈液とを混合可能な第1の混合手段と、前記試料液貯留手段から前記第1の混合手段へ試料液を供給する試料液供給手段と、前記希釈液貯留手段から前記第1の混合手段へ希釈液を供給可能な希釈液供給手段と、第1の内部標準液を貯留する第1内部標準液貯留手段と、前記第1の混合手段を通過した溶液と第1の内部標準液とを混合する第2の混合手段と、前記第1内部標準液貯留手段から前記第2の混合手段へ第1内部標準液を供給可能な第1内部標準液供給手段と、第2の内部標準液を貯留する第2内部標準液貯留手段と、前記試料液貯留手段から前記第1の混合手段へ供給される試料液に、第2の内部標準液を供給する第2内部標準液供給手段と、前記第2の混合手段により混合されてなる溶液中の第1内部標準及び第2内部標準の濃度に基づいて、前記希釈液供給手段の動作を制御する制御手段とを具備するため、測定された内部標準に基づいて、希釈液供給手段の動作が制御されるため、常に所望の希釈倍率の溶液が作製される。

【0050】請求項6記載の発明によれば、溶液を送り出す供給手段としてペリポンプを用いた希釈装置において、作製された溶液の希釈倍率を正確に知ることができ、また測定された内部標準に基づいて希釈液供給手段の動作が制御される。このため予め正確に希釈倍率を設定することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る溶液の自動調製装置の第1実施形

14

128 第3コネクタ-

130 ミキシンググループ (混合手段)

140 第3ペリポンプ

150 第4ペリポンプ

160, 260 制御手段

170 廢棄槽

200 第1内部標準液槽 (第1内部標準液貯留手段)

205 第5ペリポンプ（第1内部標準液供給手段）

210 第2内部標準液槽 (第2内部標準液貯留手段)

10 215 第6ペリポンプ（第2内部標準液供給手段）

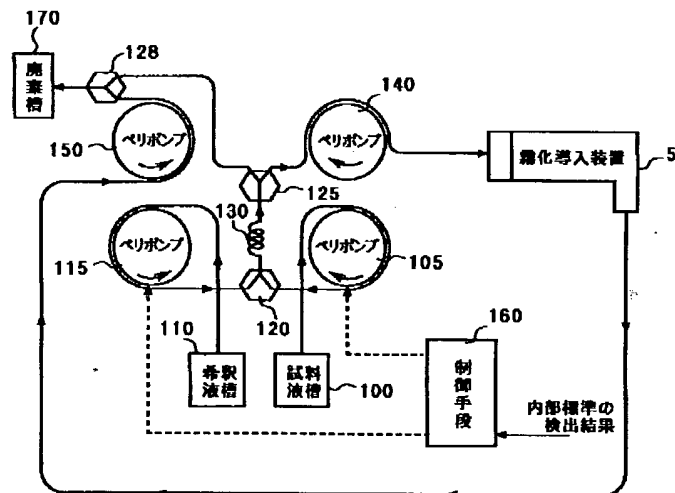
220 第4コネクター

225 第5コネクター

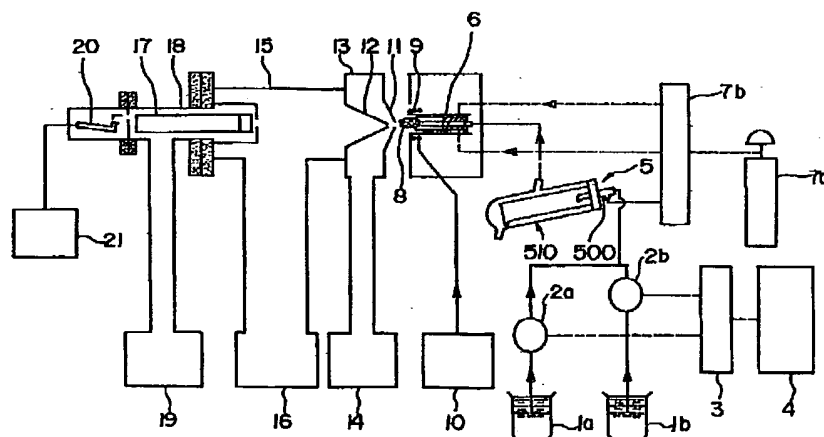
230 第2ミキシンググループ (第2の混合手段)

235 第3ミキシンググループ

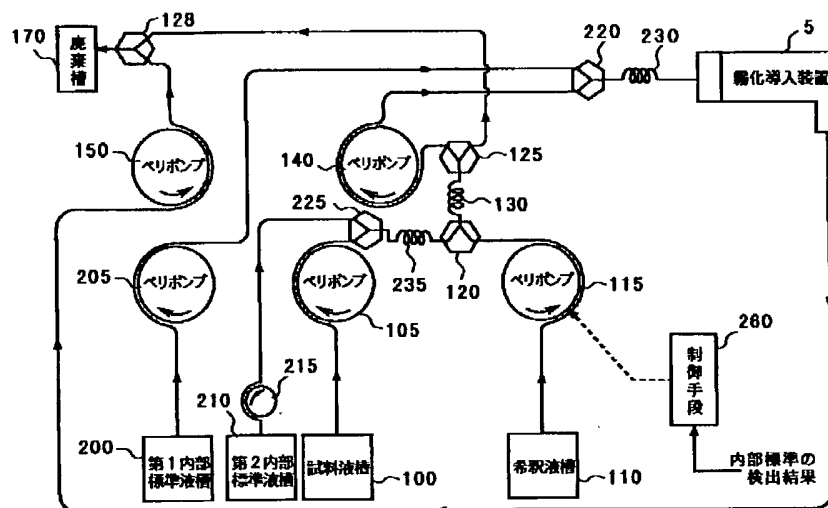
【図 1】



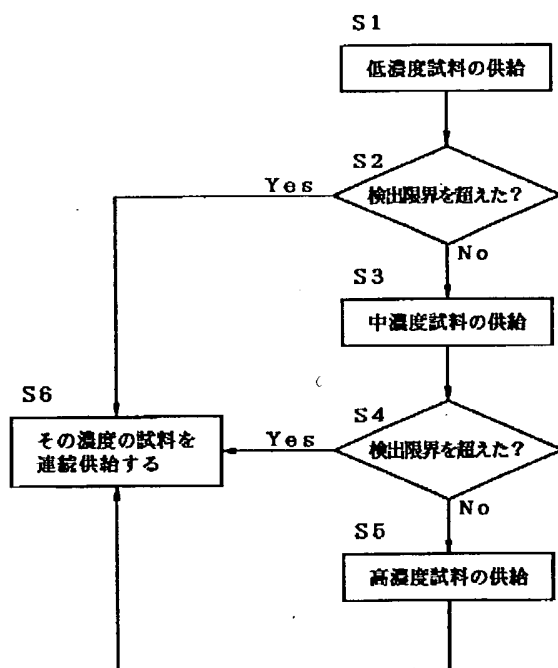
【図4】



【図2】



【図3】



PUB-NO: JP411006788A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11006788 A

TITLE: METHOD AND DEVICE FOR AUTOMATIC PREPARATION OF SOLUTION

PUBN-DATE: January 12, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MORIOKA, AKIHIRO

YAMANAKA, KAZUO

INT-CL (IPC): G01 N 1/10; G01 N 1/00; G01 N 27/62

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the dilution device using a peri-pump, which can accurately find the automatic preparation of solution capable for automatic manufacturing of sample liquids from low concentration to high concentration and dilution magnification, can obtain the solution having the intended dilution magnification accurately in this way and can preset the dilution magnification accurately furthermore.

SOLUTION: The first and second internal standards are included in the sample liquid supplied into an atomization introducing device 5 of an ICP-MS (high-frequency induction-coupling plasma/mass analyzer). The concentrations of the first and second internal standards are detected by the ICP-MS. Based on the result of the detection of the second internal standard, the dilution magnification of the sample liquid is operated and obtained. Based on the result of the operation, the rotating driving of a second peri-pump 115, which sends out dilution liquid, is controlled by a control means 260. Thus, the dilution magnification of the sample liquid is accurately controlled. Then, the sample liquids from the low concentration to the high concentration are manufactured.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1999-137626

DERWENT-WEEK: 199914

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Automatic solution preparation method for mass analysis apparatus - involves maintaining density of second mixed solution higher than first mixed solution

PRIORITY-DATA: 1997JP-0175146 (June 17, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 11006788 A	January 12, 1999		009	G01N001/10

INT-CL (IPC): G01 N 1/00; G01 N 1/10; G01 N 27/62

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11006788A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A sample liquid and a dilution liquid at an arbitrary ratio are mixed, and a mixed solution with a particular density is obtained. One more mixed solution with a different density is continuously prepared. The density of the second mixed solution is made higher than the first mixed solution.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for automatic solution preparation apparatus.

USE - For plasma mass analysis apparatus and plasma light emission spectrum analysers.

ADVANTAGE - Deterioration of the components in the plasma apparatus, is prevented.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows an outline drawing of an automatic solution preparation apparatus.